



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO PELO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Yuri Souza Beleli

Uberlândia – MG

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO PELO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Yuri Souza Beleli

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Graduação em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE YURI SOUZA BELELI APRESENTADA
À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA EM 12 DE DEZEMBRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora – FEQUI/UFU

Prof^ª. Dra. Sarah Arvelos
FEQUI/UFU

MSc Eduardo de Paulo Ferreira
FEQUI/UFU

MSc Lidianne Pereira Bessa
FEQUI/UFU

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Introdução.....	1
1.2 – Objetivo	2
1.3 – Divisão do trabalho	2
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS	3
2.1 – Água Produzida	3
2.2 – Incidentes de Derramamento de Petróleo.....	4
2.3 – Processo de Separação por Membranas (PSM).....	4
2.4 – Membranas, Materiais e Morfologias	6
2.4.1 – Estudo de Caso - Membrana de Celulose (HU <i>et al.</i> , 2018)	7
2.4.2 – Estudo de Caso - Membrana de PVDF (HAI <i>et al.</i> , 2018).....	9
2.4.3 – Estudo de Caso - Membrana de Nylon (ZHANG <i>et al.</i> , 2018).....	11
2.4.4 – Estudo de Caso - Membrana de Poliacrilonitrila (LI <i>et al.</i> , 2019)	13
2.4.5 – Estudo de Caso - Membrana de Polizwitterion (LIANG <i>et al.</i> , 2019)...	14
2.4.6 – Estudo de Caso - Membrana de Cerâmica SiOC (DONG <i>et al.</i> , 2019) .	16
2.4.7 – Estudo de Caso - Membrana de Cerâmica com Estrutura de Mexilhões (GAO <i>et al.</i> , 2018).....	17
2.4.8 – Estudo de Caso - Membrana de TiO ₂ (PAN <i>et al.</i> , 2019)	19
2.4.9 – Estudo de Caso - Membrana Fibrosa com Estrutura de Coral (ZHANG <i>et al.</i> , 2019).....	20
CAPÍTULO 3 – CONCLUSÕES	23
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de separação por membranas simplificado.	5
Figura 2 – <i>Fouling</i> em membranas com corrente perpendicular à superfície da membrana.	6
Figura 3 – Efeito das condições de formação da membrana no fluxo de permeado das membranas de celulose, (a) peso molecular do aditivo PEG a 40°C, (b) razão de PEG 1000/celulose a 40°C, (c) efeito da temperatura de coagulação com uma razão de aditivo/celulose de 1,5.....	8
Figura 4 – Imagens provenientes do SEM da membrana de PVDF superhidrofóbica e superoleofilica (tratada com etanol), (a) superfície de topo, (b) seção interna.....	10
Figura 5 – Imagens provenientes do SEM da membrana de PVDF convencional (tratada com água), (a) superfície de topo, (b) seção interna.....	10
Figura 6 – Morfologia do revestimento CSS em uma membrana de nylon, (a) apenas algodão, (b) nanocelulose, (c) tecido de nylon, (d) membrana de nylon com revestimento de nanocelulose, (e) membrana de nylon com revestimento de nanocelulose ampliada 100x, (f)) membrana de nylon com revestimento de nanocelulose ampliada 50000x.....	12
Figura 7 – Imagens SEM de distribuição de poros, (a) membrana PANM convencional, (b), (c), (d), (e) membrana CNFM de concentração de aditivo diferentes.	14
Figura 8 – Imagens SEM de uma membrana de aço antes (a) e depois (b) de ser revestida com polizwitterion e polidopamina. Imagens SEM de uma membrana PES antes (c) e depois (d) de ser revestida com polizwitterion e polidopamina.....	16
Figura 9 – Efeito da concentração de PDMS na microestrutura da membrana para (a) 30%, (b) 40%, (c) 50%, (d) 60% em %m/m.....	17
Figura 10 - Imagens SEM da membrana nascente de Al ₂ O ₃ (a) no instante de depósito da PDA, (b) após 20 minutos, (c) após 50 minutos, (d) após 120 minutos.....	18
Figura 11 - Imagens SEM (a) nanopartículas originais de TiO ₂ e (b) nanofios de TiO ₂ após o tratamento.....	20
Figura 12 - (a) membrana PI sem modificações, (b) membrana PDMS-PI, (c) membrana PDMS/SNPs-PI.....	21

RESUMO

A separação de emulsões água-óleo é um fenômeno complexo devido às estruturas e agregações presentes nas emulsões. Devido à geração recorrente de resíduos de indústrias petrolíferas e pelos derramamentos de óleo no mar, torna-se imperativo achar uma solução para que processos baseados na separação de emulsões sejam otimizados a um menor custo e uma eficiência alta. A água produzida (AP) de processos que tem petróleo como matéria-prima é rica em hidrocarbonetos e forma emulsões em partículas muito pequenas e muito difíceis de serem isoladas. Assim, o processo de separação por membranas torna-se uma opção, visto que existe uma grande variedade de membranas, que podem se comportar com partes hidrófilas ou hidrofóbicas. O objetivo geral deste trabalho foi realizar uma revisão da literatura sobre os recentes avanços tecnológicos que permitem separações eficientes utilizando membranas. Podem ser feitas com diferentes materiais, como celulose, cerâmica, à base de silício, fibras, polímeros e até mesmo de nylon. Também podem ter geometrias e morfologias variadas: desde tradicionais até membranas que simulam a estrutura de corais ou mexilhões, com maior área de contato, entre outras.

Palavras-chave: Separação; Membrana; Emulsões; Água; Óleo.

ABSTRACT

The separation of water-oil emulsions is a complex phenomenon due to the structures and aggregations present in the emulsions. With the recurring production of industry residue and oil spills, it has become important to find a solution so that processes based on emulsion separations are optimized with lower costs and high efficiency. The produced water (PW) of processes that use oil as raw material is abundant with hydrocarbons and it has emulsions that take the shape of small particles that are very hard to be isolated. To overcome that, the membrane separation process has become an option because there is a great variety of membrane materials nowadays that can have hydrophile and hydrophobic properties. The main objective of this paper was to carry out a literature revision about the recent technological advancements that allow efficient separations utilizing membranes. They can be made with different materials like cellulose, ceramic, silicic, fibers, polymers and even nylon. It could also have various morphologies, from traditional membranes to frogspawn and mussel structures that have a bigger superficial contact area, among others.

Keywords: Separation; Membrane; Emulsions; Water; Oil.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Introdução

As indústrias petrolífera e química são as grandes impulsionadoras de avanços de produção de novos compósitos, polímeros e materiais em geral. Grande parte destas indústrias tem como produto final derivados de petróleo, que tem que ser extraído e processado em etapas complexas. Este processamento tem como resultado resíduos, água produzida (AP) e substâncias que, na maioria das vezes podem ser tóxicas ou prejudiciais ao meio ambiente. Estes resíduos possuem hidrocarbonetos que não são facilmente separados da água, visto que estão presentes em emulsões que requerem processos de separação complexos para que a água seja reutilizada.

É indubitável a importância do aprendizado acerca do processo de separação de emulsões água-óleo, visto que com o aumento da utilização da água do nosso planeta para processos industriais, é importante que ela seja reutilizada, e não apenas descartada, senão a contaminação da nossa fonte de água se tornará tão grande que não haverá remediação imediata.

Os incidentes de derramamento de óleo têm se tornado recorrentes ao redor do mundo, o que traz à tona questões ideológicas de exploração, manuseio e negligência de grandes corporações quanto ao assunto. A comunidade científica ajuda a minimizar os efeitos de tais incidentes, sempre trazendo novas alternativas de prevenção e remediação e dentre elas está o processo de separação por membranas.

O processo de separação por membranas tem se mostrado cada vez mais influente na separação de emulsões água-óleo. Isto acontece porque seu custo operacional não é relativamente alto e as membranas podem ser fabricadas de diversos materiais, desde polímeros sintéticos até materiais que se encontram em abundância na natureza, como a celulose. Assim, com os diversos materiais que compõem as membranas e suas características intrínsecas ou de revestimento, é possível trazer alternativas viáveis para o tratamento de água com emulsões água-óleo. Logo, a água pode ser purificada e reutilizada, para que os impactos ambientais de práticas que tem o petróleo como obra-prima sejam reduzidos o máximo possível.

1.2 – Objetivo

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo realizar uma revisão da literatura sobre os recentes avanços tecnológicos que permitem separações eficientes utilizando membranas e avaliar, de um modo geral, a eficiência do processo utilizando as novas tecnologias pesquisadas.

1.3 – Divisão do trabalho

Este trabalho foi dividido em três capítulos, contando com este introdutório.

O Capítulo 2 trata de uma revisão bibliográfica sobre os resíduos da indústria petrolífera, sua produção e os derramamentos de óleo que tem se tornado um problema recorrente. A primeira parte deste capítulo discute os resíduos da extração de petróleo, a água produzida (AP) e suas composições, além de tecnologias de tratamento da mesma; a segunda apresenta uma fundamentação teórica acerca do processo de separação por membranas, seus parâmetros de interesse e seu funcionamento e, por fim, a terceira seção desse capítulo contém as morfologias e alternativas nos processos de separação de membranas, separada por cada tipo de membrana, seus materiais de fabricação, seu processo de fabricação, suas morfologias e a razão de elas serem alternativas viáveis para a realização do processo de separação.

No Capítulo 3 realizou-se uma conclusão sobre viabilidade da utilização de membranas na separação de emulsões água-óleo, mostrando a importância de seus diferentes materiais, propriedades e processos de fabricação.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS

2.1 – Água Produzida

Na produção de petróleo e gás, na parte de extração destes elementos do subsolo, a água aprisionada trazida até a superfície juntamente com eles é chamada de água produzida (AP). Ela possui uma composição muito complexa e um volume abundante. Por conta disso, o gerenciamento da AP requisita cuidados minimalistas e específicos no que diz respeito aos aspectos operacionais, técnicos e ambientais. Consequentemente, o gerenciamento da AP acaba por gerar gastos consideravelmente elevados para a indústria refletindo num percentual significativo dos custos de produção. A AP representa a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo e sua qualidade é profundamente ligada à composição do petróleo (MOTTA *et al.*, 2013).

Durante o processo de produção e separação de petróleo e gás, os líquidos coletados como subprodutos do processo usualmente têm como destino o descarte, injeção ou uso e o óleo presente nos efluentes de produção e separação de petróleo e gás pode estar presente de forma livre, emulsionado e dissolvido, onde, destes três, o óleo emulsionado é o que requer mais atenção devido ao alto grau de complexidade de sua remoção (MOTTA *et al.*, 2013). Para que o descarte possa ocorrer, é necessário que o efluente esteja dentro das normas e especificações para que se atenda o requisito mínimo presente na legislação. Usualmente estas normas são determinadas pelo teor de óleos e graxas (TOG) (BRASIL, 2007).

A emulsão é uma mistura de dois líquidos imiscíveis que consiste em apenas uma fase contínua e uniformemente distribuída. No presente trabalho, foram abordadas separações de emulsões tipo óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), onde as gotículas de um dos componentes estão uniformemente dispersas e finamente divididas no outro.

Para o tratamento da AP após sua extração e os processos de tratamento do petróleo, tem-se tornado cada vez mais viável a utilização do processo de separação por membranas, que tem uma alta eficiência de separação, tornando a AP própria para reuso dentro das legislações, o que é de grande interesse das entidades que tem a AP como subproduto de operações.

2.2 – Incidentes de Derramamento de Petróleo

Devido ao grande número de acidentes de derramamento de petróleo, planos de contingência tem se tornado cada vez mais comuns em níveis regionais e locais em resposta à preocupação da população com o meio ambiente (YANG *et al.*, 2010).

Incidentes de derramamento de petróleo tem se tornado cada vez mais recorrentes e na maioria das vezes o derramamento se dá por negligência ou mal funcionamento em unidades de contenção em navios petroleiros de carga.

A separação por membranas tem se tornado cada vez mais viável e necessária devido a seu baixo custo relativo e facilidade de acesso por meio de empresas e comunidades científicas que investem neste tipo de tratamento. Assim, ela se torna uma das melhores alternativas para que os incidentes sejam remediados e acessados de maneira rápida, de modo que se possa minimizar o impacto ambiental, que pode ter consequências desastrosas no âmbito marinho e costeiro nas regiões afetadas (YANG *et al.*, 2010).

As técnicas descritas neste trabalho são destinadas à separação de óleo em soluções com predominância de emulsões água-óleo, que são uns dos principais fatores preocupantes quando ocorrem derramamentos.

2.3 – Processo de Separação por Membranas (PSM)

O processo de separação por membranas é um processo que utiliza a membrana como uma barreira seletiva. A corrente na qual contém a substância que se deseja separar é alimentada na unidade de operação da membrana, geralmente em fluxo paralelo à membrana e durante o fluxo, partículas passam pelos poros da membrana, resultando em 2 correntes diferentes, a de permeado e a de concentrado, como mostrado na Figura 1.

A corrente de permeado possui a substância que passou pelos poros da membrana. Assim, na separação de emulsões água-óleo, se a membrana for hidrofílica (com afinidade à água), a água será retida pela membrana e irá para o fluxo de permeado, enquanto o óleo permanecerá no fluxo concentrado. Caso a membrana seja hidrofóbica (oleofílica, com afinidade ao óleo) o óleo passará pelos poros da membrana e irá compor o fluxo de permeado, enquanto a água “filtrada” irá para o fluxo concentrado.

PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM BASE EM MEMBRANAS

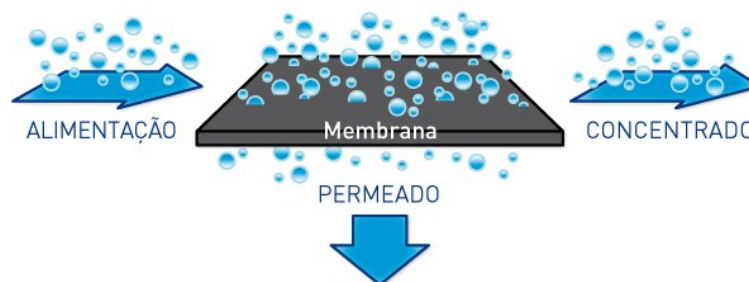


Figura 1. Processo de separação por membranas simplificado.

Fonte: Adaptado de PENTAIR X-FLOW.

A eficiência da separação dependerá das propriedades da membrana e da corrente, como solubilidade dos compostos, afinidade da membrana com os compostos de interesse, se há ou não diferença de pressão entre o fluxo de permeado e a alimentação, fazendo com que o fluxo seja mais forte, porém menos seletivo em alguns casos. A porosidade da membrana influencia fortemente na qualidade de separação, visto que os poros devem ter tamanho suficiente para que o composto de interesse passe por eles, mas não sejam muito grandes a ponto de não haver seletividade (MCCABE *et al.*, 1993).

A separação se dá por uma força motriz, que pode ser diferença de pressão entre os dois lados da membrana, afinidade química da membrana com o composto a ser separado, entre outros (MCCABE *et al.*, 1993)

São grandes problemas encontrados no PSM: é o *fouling* e a polarização de concentração. A polarização de concentração ocorre quando um gradiente de concentração na camada de solução se forma imediatamente adjacente à membrana. Assim, no lado da alimentação ocorre um aumento na concentração do componente retido enquanto no lado do permeado ocorre o oposto. Este fenômeno é inerente do PSM e com ele ocorre o aumento na resistência da permeação, causando um decaimento contínuo do fluxo de permeado e dificultando a separação. Porém, quando em estado estacionário percebe-se que o fluxo para de decair devido à polarização e se mantém constante, mesmo que ainda esteja baixo e não ideal. Este fenômeno pode ser controlado através do aumento da velocidade de escoamento da alimentação ou borbulhamento de ar (TANUDJAJA *et al.*, 2019).

Em certas condições operacionais, o fluxo continua a decair, o que caracteriza o *fouling*, definido como a deposição de partículas retidas dentro ou sobre a superfície da

membrana. Tal fenômeno danifica a membrana e diminui bruscamente seu fluxo de permeado. A Figura 2 mostra um exemplo básico de como o *fouling* pode acontecer, no qual as partículas se depositam na membrana até que haja uma formação de torta na membrana, diminuindo significativamente seu fluxo. Nota-se que na Figura 2 o fluxo é perpendicular à membrana, o que aumenta a possibilidade de *fouling*, enquanto o fluxo paralelo (que será considerado durante todo o trabalho) ajuda na minimização do *fouling* e na desobstrução dos poros. O *fouling* envolve processos físicos, químicos e biológicos, podendo causar perda irreversível da membrana. As membranas selecionadas para serem descritas neste trabalho possuem ótimas propriedades *anti-fouling*, sejam físicas ou químicas, para que o ciclo de operação da membrana seja longo e assim requeira menos manutenção.

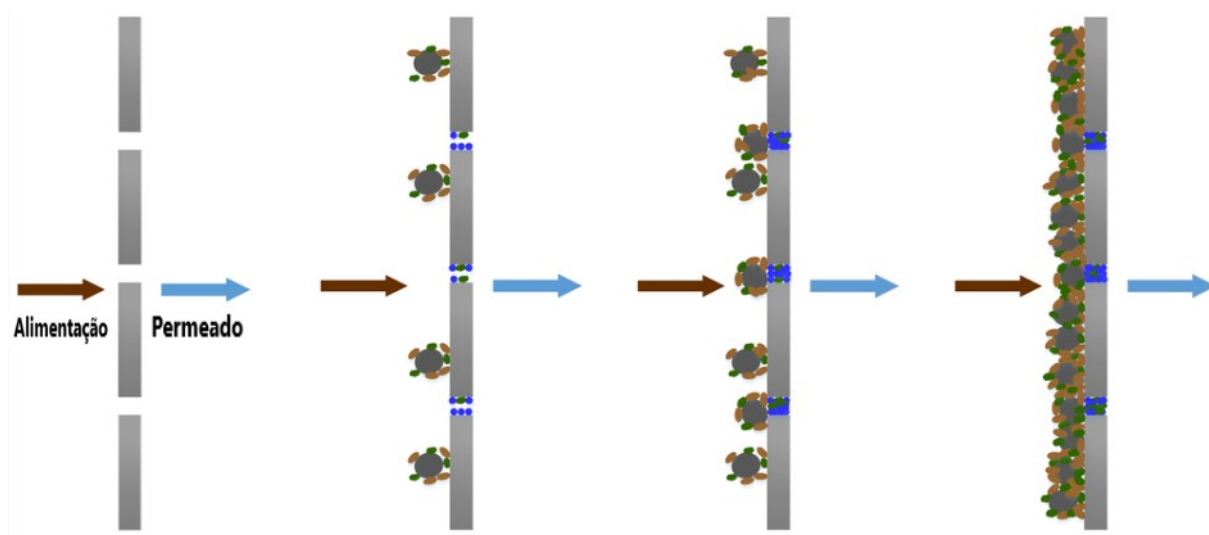


Figura 2. *Fouling* em membranas com corrente perpendicular à superfície da membrana.

Fonte: Adaptado de IORHEMEN *et al.*, (2016).

2.4 – Membranas, Materiais e Morfologias

Para que o processo de separação por membranas seja atrativo, é desejado que o processo tenha alta eficiência. Para isso, é necessário que as membranas tenham alta taxa de permeado, alta seletividade e propriedades *anti-fouling*. Assim a membrana terá um ciclo de

produção de maior duração possível, reduzindo assim seus custos operacionais (TANUDJAJA *et al.*, 2019).

Nesta seção serão explorados os diferentes materiais proeminentes dos quais as membranas podem ser feitas, bem como suas características e suas propriedades de afinidade à água ou ao óleo, o que caracterizará o processo como um todo.

2.4.1 – Estudo de Caso - Membrana de Celulose (HU *et al.*, 2018)

Mesmo que a maioria das pesquisas referentes à membranas hidrofílicas e oleofóbicas revelem que elas tenham propriedades “*anti-fouling*”, ainda há o problema em que se deve escolher entre intensidade do fluxo e seletividade da membrana, uma vez que ao aumentar o fluxo, a seletividade irá diminuir. Isto limita a aplicação destas membranas em separação de emulsões água-óleo. Celulose com hidrofília inerente (que tem capacidade de atração com a água sem que seja modificada do seu estado natural) é conveniente para preparar membranas hidrofílicas uma vez que a celulose é abundante, econômica, ambientalmente segura, renovável, não libera aditivos, o processo de preparação não é complexo e ela possui propriedades oleofóbicas enquanto imersa em água.

A celulose possui grande afinidade pela água devido ao predomínio de grupos hidroxil. Membranas de celulose também se mostraram não apenas resistentes a fouling mas também tolerantes a uma grande faixa de pH (1 a 14) baseada nas fortes ligações de hidrogênio entre as correntes de celulose (HU *et al.*, 2018)

A aplicação de membranas feitas diretamente de celulose é restrita pois elas apresentam baixo fluxo. Assim, para um alto fluxo são utilizadas as membranas feitas de derivados de celulose como, por exemplo, o acetato de celulose e por celulose regenerada como o celofane (HU *et al.*, 2018)

Para que a membrana possa fornecer um alto fluxo de permeado, foi desenvolvido por HU *et al.* (2018) um método que utiliza a celulose com propriedades inerentes hidrofílicas e lipofóbicas em submersão. Primeiramente, a celulose foi dissolvida em uma solução aquosa de NaOH em baixas temperaturas e depois foi adicionado polietilenoglicol (PEG) atuando como o agente de formação de poros. A solução inicial de celulose e NaOH foi misturada a 12°C para se obter uma solução de moldagem. Em seguida, foi preparada a solução de aditivos provenientes do PEG e então as duas soluções foram misturadas a 5°C para que se

minimizasse a formação de bolhas. Ela então foi colocada para ser moldada e coagulada para que se pudesse formar a membrana.

Observou-se que as variações do aditivo PEG, a temperatura de formação (coagulação) e a proporção no qual o aditivo é colocado em relação à celulose influenciam no fluxo de permeado possível. A Figura 3 a seguir representa como o fluxo de permeado (J_w) se relacionada em função das características apresentadas anteriormente.

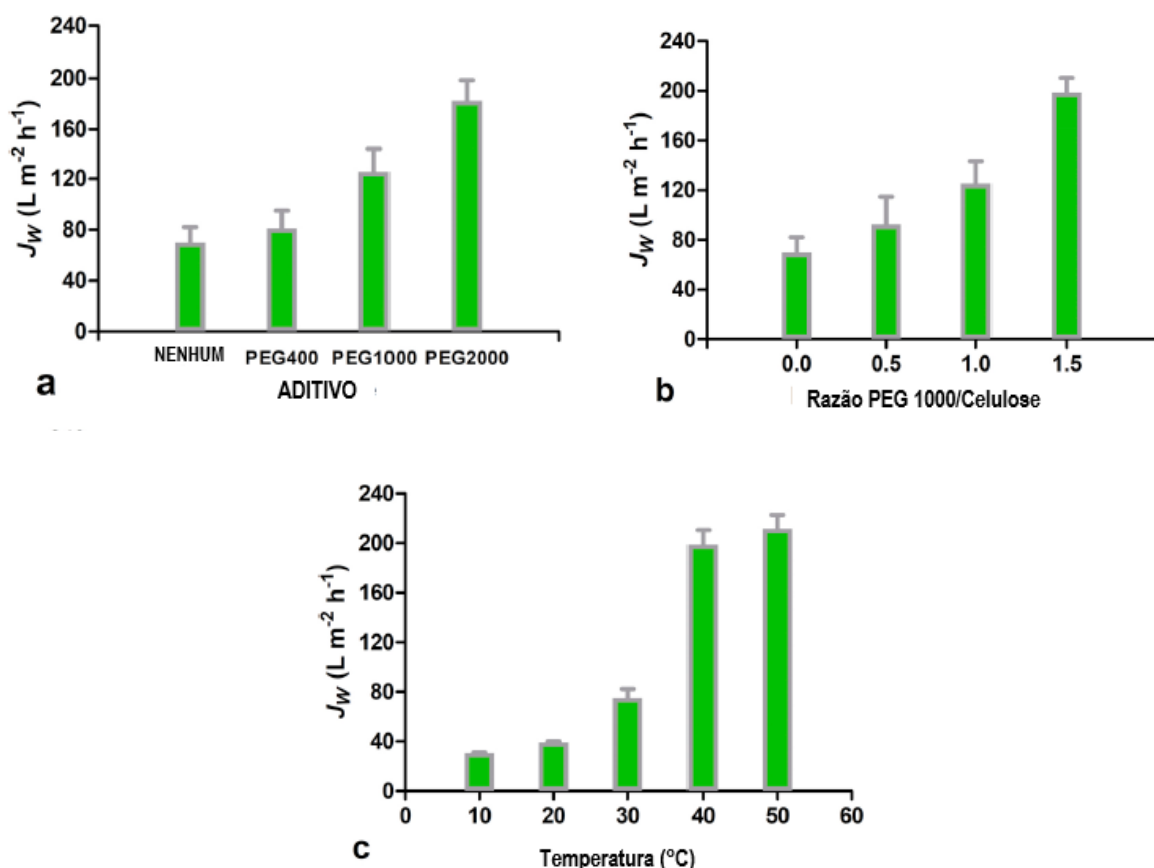


Figura 3. Efeito das condições de formação da membrana no fluxo de permeado das membranas de celulose, (a) peso molecular do aditivo PEG a 40°C, (b) razão de PEG 1000/celulose a 40°C, (c) efeito da temperatura de coagulação com uma razão de aditivo/celulose de 1,5.

Fonte: Adaptado de HU *et al.*, (2018).

A Figura 3(a) mostra que o peso molecular do polímero e a proporção no qual ele foi utilizado na formação da membrana influenciou no fluxo possível, pois houve alteração na seletividade e formação dos poros. A temperatura de coagulação também afeta o fluxo, uma

vez que quanto maior a temperatura de coagulação, mais a estrutura esponjosa da membrana e dos poros foi frouxa, permitindo maior passagem de permeado.

2.4.2 – Estudo de Caso - Membrana de PVDF (HAI *et al.*, 2018)

O uso de membrana com capacidade superhidrofóbica e superoleofílica numa corrente com um alto ângulo de contato com a membrana (maior que 150° para que as gotículas de água possam deslizar por ela) pode ser uma ótima oportunidade para rejeição de água em emulsões óleo-água. Estas membranas exibem propriedades distintas como alta rugosidade, repelência de água, autolimpeza e antiaderência. Devido a estas características, superfícies superhidrofóbicas (SHS) são de grande interesse, podendo ser utilizadas em várias aplicações, trazendo *anti-fouling*, resistência à corrosão e filtração de emulsões água-óleo (HAI *et al.*, 2018).

A técnica de sintetização de membrana que se mostrou mais eficiente para formação de membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) foi a de inversão de fases, pois é a mais robusta, simples e de menor custo-efetivo, além de ser bem definida nos processos industriais de manufatura de membranas (HAI *et al.*, 2018).

Para otimizar a utilização de fluoreto de polivinilideno (PVDF) para que ele se torne superhidrofóbico e superoleofílico, HAI *et al.* (2018) utilizaram técnicas de preparação em que foram utilizadas técnicas inversão de fases sem aditivos.

Para a preparação da membrana, PVDF foi dissolvido em n-metil-2-pirolidona (NMP) a 50°C e depois sugado parada remover as bolhas formadas no processo. A mistura foi colocada em um suporte para que a membrana fosse moldada. A mistura foi imersa em etanol e deixada em temperatura ambiente para secar, formando assim a membrana desejada (HAI *et al.*, 2018).

A intrínseca capacidade superhidrofóbica e superoleofílica da membrana PVDF foi determinada pelo processo de indução de inversão de fases (NIPS) utilizando, primeiramente, água e depois etanol. A superfície de topo da membrana convencional de PVDF (sem tratamento, utilizando água para a inversão de fases ao invés do etanol) e sua seção interior foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM). Foi mostrado que a morfologia da membrana tratada com água não era assimétrica, diferentemente da que foi preparada com etanol, que se mostrou totalmente assimétrica. A camada de topo da membrana

tratada com etanol se mostrou suave, diferente de sua parte interior. Assim, a membrana preparada com etanol mostrou morfologia diferente tanto na sua superfície quanto no seu interior, como mostrado nas Figura 4 e Figura 5.

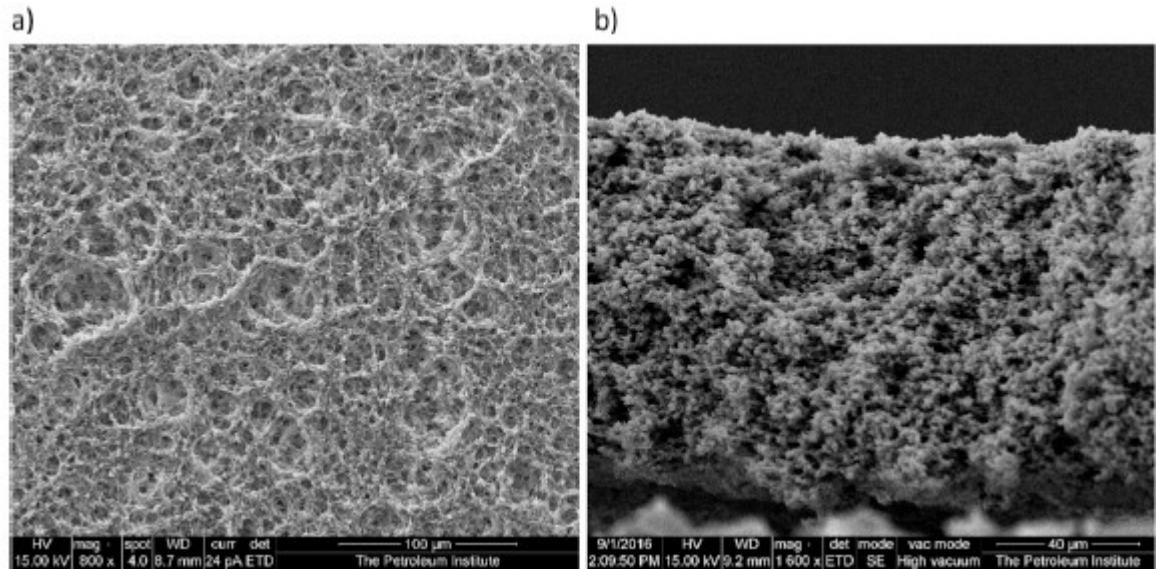


Figura 4. Imagens provenientes da SEM da membrana de PVDF superhidrofóbica e superoleofílica (tratada com etanol), (a) superfície de topo, (b) seção interna.

Fonte: Adaptado de HAI *et al.*, (2018).

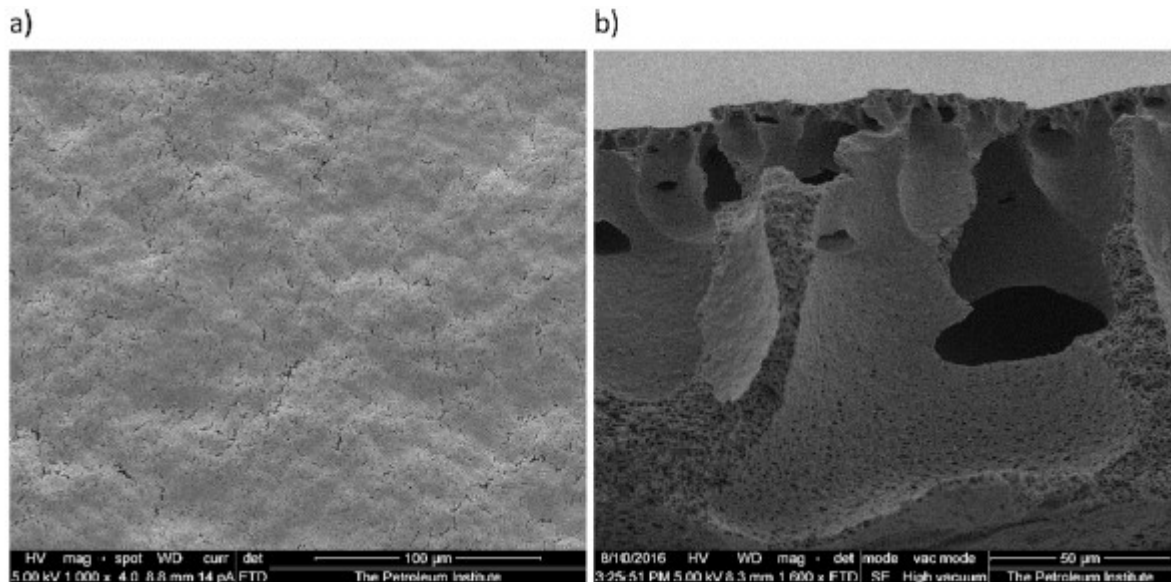


Figura 5. Imagens provenientes da SEM da membrana de PVDF convencional (tratada com água), (a) superfície de topo, (b) seção interna.

Fonte: Adaptado de HAI *et al.*, (2018).

A partir desta morfologia que favoreceu a alta porosidade da estrutura fibrosa, o ângulo de contato da corrente que passa pela membrana também foi diferente (maior, fornecendo mais contato), melhorando as capacidades de separação e atribuindo propriedades superhidrofóbicas e superoleofílicas à membrana, ao longo de todos os pH possíveis, em relação à tratada com água.

2.4.3 – Estudo de Caso - Membrana de Nylon (ZHANG *et al.*, 2018)

ZHANG *et al.* (2018) estudaram um revestimento de nylon para que uma membrana de nanocelulose possa ter suas características hidrofílicas e oleofóbicas amplificadas. A preparação da membrana foi feita utilizando algodão (fonte de celulose) disperso em ácido sulfúrico para se obter uma solução de nanocelulose. A solução foi lavada com água deionizada e deixada para secar para que restasse um pó de nanocelulose. O pó de nanocelulose foi dissolvido em uma solução de água e hidróxido de sódio. Após a mistura ser congelada, descongelada e misturada, obteve-se a dispersão da nanocelulose, que foi misturada com amido. Então misturou-se com uma solução de sílica-álcool, formando assim o composto celulose-amido-sílica (CSS).

O revestimento de nylon foi feito a partir de tecidos de nylon limpos com acetona, álcool etílico e água deionizada. Após ser secado para que a umidade fosse retirada, o nylon foi mergulhado na solução CSS e depois seco novamente.

A morfologia da membrana foi estudada em cada estágio de produção utilizando-se SEM. Os resultados são apresentados na Figura 6. Observou-se que o algodão tinha grande diâmetro e comprimento (a). Após a adição de ácido sulfúrico, a celulose de maior sequência foi destruída, porém a celulose resultante teve grande aglomeração (b). O tecido de nylon tinha superfície lisa (c). Após nanocelulose ser diretamente revestida no tecido de nylon, a superfície se tornou mais áspera, porém o revestimento era assimétrico e instável (d). O tecido revestido em CSS é mostrado ampliado em (e) e (f). O revestimento de CSS se fixou no nylon firmemente e a camada resultante teve uma superfície ainda mais áspera, com muitas partes côncavas, aumentando assim a porosidade resultante.

Quanto ao pH, a estabilidade da membrana foi testada em uma faixa de pH entre 4 e 10. Mesmo após imersas durante 24h, as membranas de CSS revestidas por nylon ainda apresentaram propriedades superoleofóbicas. Este resultado implica que este tipo de membrana

poderia funcionar continuamente em ambientes ácidos, alcalinos e neutros por um tempo relativamente grande (24h).

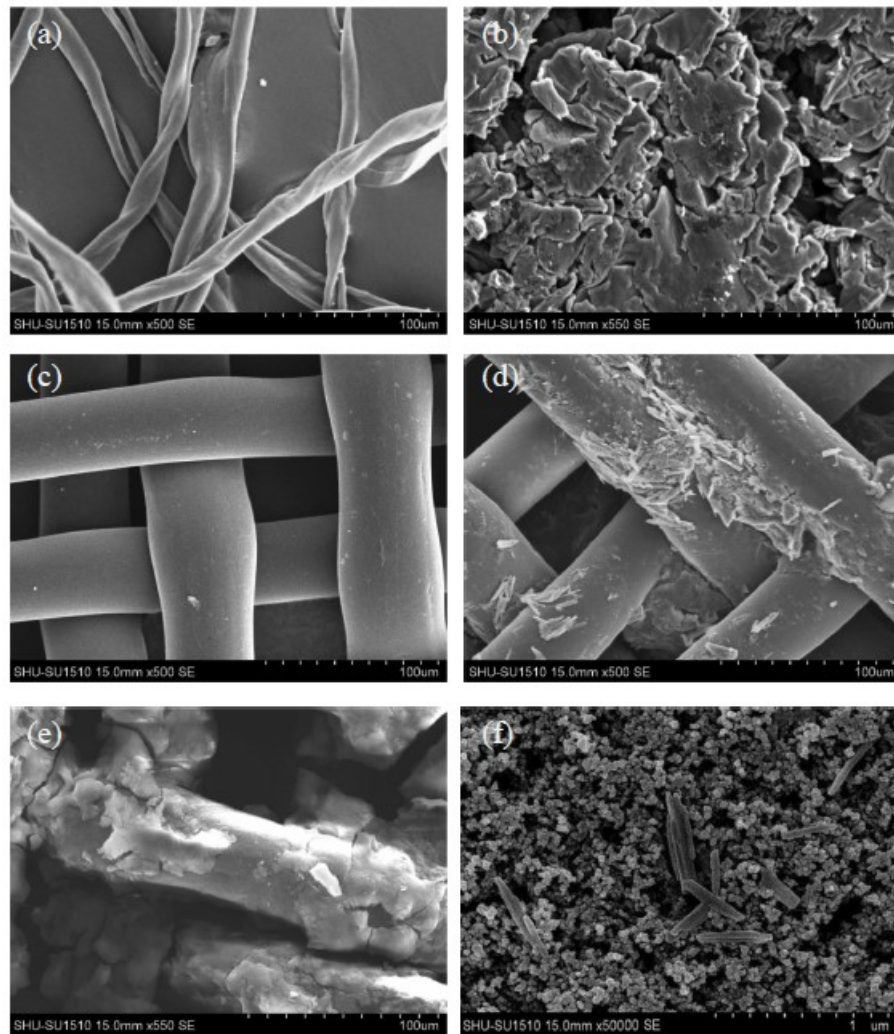


Figura 6. Morfologia do revestimento CSS em uma membrana de nylon, (a) apenas algodão, (b) nanocelulose, (c) tecido de nylon, (d) membrana de nylon com revestimento de nanocelulose, (e) membrana de nylon com revestimento de nanocelulose ampliada 100x, (f) membrana de nylon com revestimento de nanocelulose ampliada 50000x.

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, (2018).

O estudo realizado por Zhang e colaboradores (2018) mostrou que a membrana com revestimento se mostrou muito mais eficiente que a membrana de celulose convencional, visto que sua estrutura se tornou diferente, aumentando sua porosidade e seletividade. Tais mudanças melhoraram o fluxo resultante de permeado, possibilitando assim uma separação mais eficiente.

2.4.4 – Estudo de Caso - Membrana de Poliacrilonitrila (LI *et al.*, 2019)

Uma membrana de poliacrilonitrila nanofibrosa com armação metal-orgânica de UiO-66-NH₂ é uma boa candidata para separação de emulsões óleo-água, devido aos grupos hidrofílicos carboxil e amino do UiO-66-NH₂ e aos poros entre UiO-66-NH₂ vizinhos. Ao realizar uma separação com apenas a força da gravidade, este tipo de membrana pode separar emulsões efetivamente e com uma eficiência maior que 99%. Os grupos carboxil e amino presentes também mostram propriedades *anti-fouling* e aumentam a superhidrofilia e superoleofobia da membrana quando imersa em água (LI *et al.*, 2019).

No trabalho de LI *et al.* (2019), a produção da membrana se deu a partir de pó de poliacrilonitrila, que foi imerso em N,N-dimetilformamida (DMF) e misturado em temperatura ambiente por 36h para preparar uma solução homogênea. Ela então foi colocada numa máquina de eletrofiação para a produção das nanofibras por uma hora. Após este procedimento, a membrana padrão de nanofibras de poliacrilonitrila (PANM) foi seca.

Ao utilizar o composto UiO-66-NH₂, foi possível criar uma membrana não convencional de poliacrilonitrila que terá suas propriedades de interesse aumentadas, chamada de membrana nanofibrosa de compósito (CNFM). Para a fabricação da CNFM, utilizou-se o UiO-66-NH₂, no qual a PANM é imersa em soluções com diferentes concentrações (mg.L⁻¹) de UiO-66-NH₂. Tal procedimento foi realizado para que se pudesse comparar o efeito da concentração do compósito nas propriedades da membrana.

A morfologia da membrana PANM é mostrada na Figura 7, juntamente com as morfologias das membranas com diferentes concentrações de CNFM. Pode ser visto que a PANM padrão consiste de fibras com orientação aleatória com diâmetro uniforme e alta porosidade. Ao adicionar o compósito, percebeu-se que ele se adere e se dispersa nas nanofibras, com maior dispersão à medida que a concentração de compósito aumenta. Assim, na CNFM com maior concentração de compósito, ele está completamente disperso nas nanofibras, fazendo com que as lacunas entre as nanofibras sejam muito pequenas e que a quantidade de grupos hidrofílicos seja muito grande, o que aumenta a molhabilidade da CNFM, melhorando sua afinidade com a água.

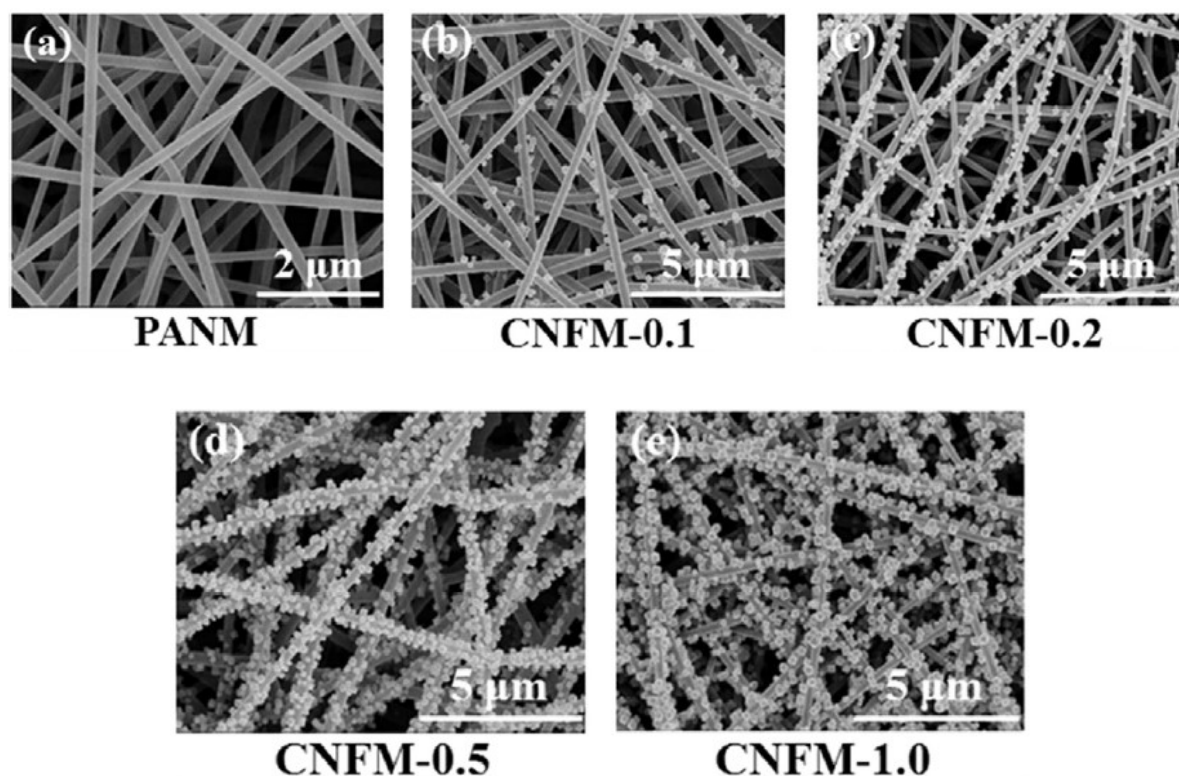


Figura 7. Imagens SEM de distribuição de poros, (a) membrana PANM convencional, (b), (c), (d), (e) membrana CNFM de concentração de aditivo diferentes.

Fonte: Adaptado de LI *et al.*, (2019).

Assim, o trabalho citado (LI *et al.*, 2019) mostrou que ao adicionar o compósito à previamente existente membrana PANM, é possível melhorar suas propriedades para que a separação de emulsões óleo-água seja mais eficiente que na membrana padrão, trazendo propriedades *anti-fouling* e aumentando a eficiência e rentabilidade do processo.

2.4.5 – Estudo de Caso - Membrana de Polizwitterion (LIANG *et al.*, 2019)

Uma alternativa no uso de membranas para a separação de emulsões água-óleo é um revestimento de polizwitterion em membranas de aço. Com um revestimento fino e uniforme de polizwitterion, as membranas têm suas propriedades superoleofóbicas e superhidrofílicas aumentadas quando imersas em água, mas sem modificar significativamente a morfologia da membrana.

Com o revestimento, membranas mostram altos fluxos e eficiências na separação de emulsões óleo-água, excelentes propriedades *anti-fouling* contra óleo e proteínas e mostram

estabilidade em vários ambientes hostis, as mostrando promissoras em aplicações comerciais em vários campos de atuação.

Polizwitterions são uma classe de polímeros carregados com uma carga positiva e uma negativa em cada unidade. Quando revestidos com um substrato, eles são capazes de formar uma camada grossa e densa de água em volta da superfície, mostrando excelente capacidade de hidrofília e propriedades *anti-fouling*. Porém, imobilizar esses polímeros em substratos para formar revestimentos estáveis pode ser difícil devido à sua alta hidrofília e solubilidade em água. Recentemente, o uso da dopamina tem tido muita atenção devido a sua alta capacidade de aderir a muitos substratos, de materiais inorgânicos até orgânicos. Tem sido revelado que a dopamina pode autopolimerizar em ambientes alcalinos para formar uma camada de polidopamina com forte capacidade adesiva ao substrato (LIANG *et al.*, 2019)

No estudo de LIANG *et al.* (2019), o revestimento de polizwitterion com polidopamina foi aplicado em membranas de aço inoxidável e de polietersulfona (PES) através de imersão em soluções dos polímeros e logo em seguida, estabilização do meio.

A Figura 8 mostra as membranas de aço e PES antes e depois do revestimento. Percebe-se que a membrana de aço possui superfície lisa e a morfologia macroscópica não foi alterada pelo revestimento fino, apesar de que a superfície tenha se tornado mais áspera devido a alguns agregados dos polímeros adicionados. A morfologia da superfície da membrana de PES, após a aplicação do revestimento, permaneceu lisa, a estrutura dos poros não mudou. Este é mais um indício que o revestimento é muito fino e uniforme. O fato que o revestimento é uniforme é importante, porque isso significa que a modificação não muda o tamanho dos poros, que é um parâmetro importante para a separação de emulsões água-óleo.

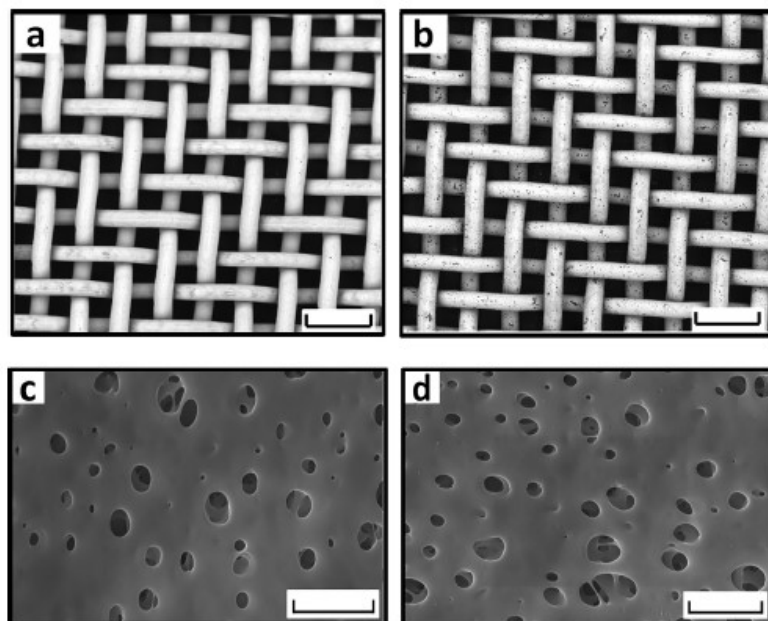


Figura 8. Imagens SEM de uma membrana de aço antes (a) e depois (b) de ser revestida com polizwitterion e polidopamina,. Imagens SEM de uma membrana PES antes (c) e depois (d) de ser revestida com polizwitterion e polidopamina.

Fonte: Adaptado de LIANG *et al.*, (2019).

Ao aplicar o revestimento de polizwitterion e polidopamina, a estrutura macroscópica e dos poros das membranas não se modificou, porém suas propriedades de hidrofília, olofobia e *anti-fouling* foram aumentadas significativamente, o que implica que essa alternativa pode um grande avanço e aumentou muito a eficiência da separação de emulsões água-óleo.

2.4.6 – Estudo de Caso - Membrana de Cerâmica SiOC (DONG *et al.*, 2019)

Membranas porosas cerâmicas de SiOC (PSCM), com uma distribuição estreita de poros, são preparadas por um método de molde, utilizando um polímero líquido (polidimetilsiloxano, PDMS), como um agente de formação de poros e um líquido (polisiloxano, PSO), seguido de pirólise a 1200 °C. A pirólise, eliminará o PDMS, resultando numa superfície com propriedades hidrofóbicas (PSCM) (DONG *et al.*, 2019).

Ao utilizar PSCM para separação de emulsões água-óleo, é possível obter eficiência maior que 95% e percebe-se que a membrana passa a possuir características superhidrofóbicas. Assim, com este tipo de membrana, o permeado conterà o óleo, enquanto no fluxo permanecerá a água (DONG *et al.*, 2019).

A concentração de PDMS utilizada para a fabricação das membranas influenciará diretamente no tamanho dos poros e na sua distribuição, como mostrado na Figura 9, em que a concentração é representada em %m/m, onde (a) 30, (b) 40, (c) 50 e (d) 60%.

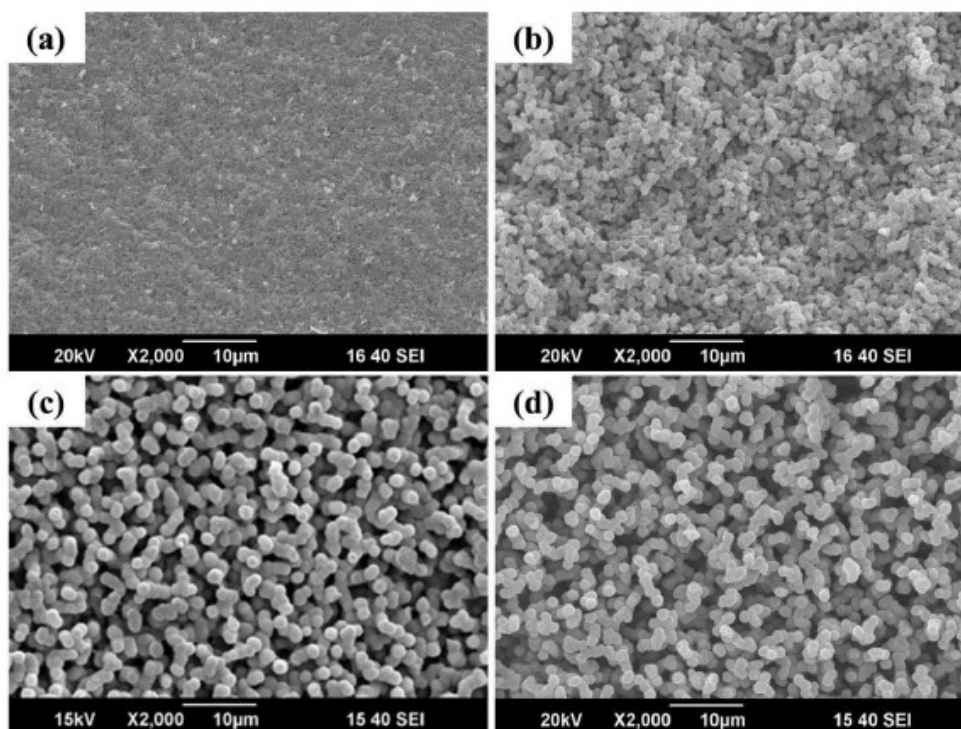


Figura 9. Efeito da concentração de PDMS na microestrutura da membrana para (a) 30%, (b) 40%, (c) 50%, (d) 60% em %m/m.

Fonte: Adaptado de DONG *et al.*, (2019).

No trabalho de DONG *et al.* (2019), com o aumento da concentração de PDMS utilizada, ocorreu o aumento da porosidade e do tamanho dos poros resultantes nas membranas PSCM. Assim, o aumento da concentração de PDMS aumentou o fluxo resultante, porém diminuiu levemente a seletividade da membrana, oferecendo um alcance de configuração para condições operacionais desejáveis.

2.4.7 – Estudo de Caso - Membrana de Cerâmica com Estrutura de Mexilhões (GAO *et al.*, 2018)

Membranas cerâmicas com estabilidade mecânica e química tem tido seu uso aumentado no tratamento de emulsões água-óleo, porém o *fouling* ainda é um desafio a ser superado devido à propriedade intrínseca de hidrofília nas membranas cerâmicas. Assim, no

trabalho de GAO *et al.* (2018), foram fabricados revestimentos nanoestruturados e inspirados em mexilhões para modificar membranas com a finalidade de ter propriedades superhidrofóbicas e superoleofílicas.

Para a fabricação do revestimento, polidopamina (PDA, também utilizada no revestimento de polizwitterion) foi depositada na membrana, visto que ela se adere facilmente à virtualmente qualquer substrato. Hexadecanetiol (HDT) foi enxertado nas membranas numa estrutura inspirada em mexilhões para que se desenvolvesse um tipo de membrana superhidrofóbica e oleofílica. Comparado com revestimentos tradicionais, a utilização de dopamina com nanopartículas é um processo mais simples e com maior controle, o que leva a estruturas mais uniformes e estáveis.

A Figura 10 mostra os estágios de depósito da PDA, que influencia uma nascente membrana de Al_2O_3 na cerâmica, mostrando a membrana (a) no instante de depósito da PDA, (b) depois de 20 min, (c) 50 min, (d) 120 min.

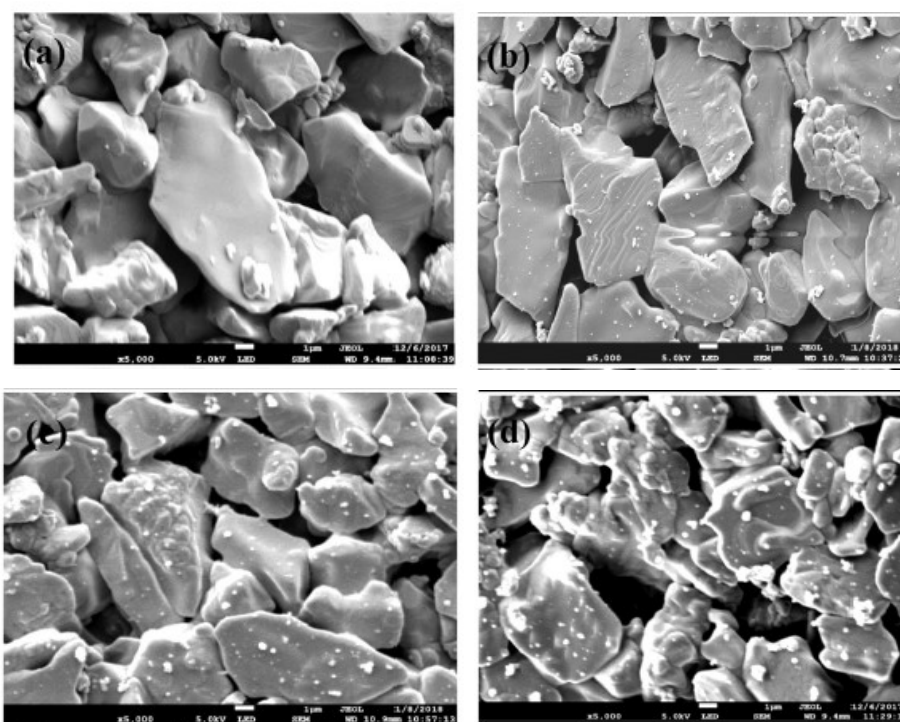


Figura 10. Imagens SEM da membrana nascente de Al_2O_3 (a) no instante de depósito da PDA, (b) após 20 minutos, (c) após 50 minutos, (d) após 120 minutos.

Fonte: Adaptado de GAO *et al.*, (2018).

No trabalho de GAO *et al.* (2018), com o revestimento na membrana de cerâmica as propriedades de interesse (que são superhidrofobia e superoleofilia) se intensificaram por

conta dos grupos químicos do revestimento. Assim, houve um aumento da rejeição de água, do fluxo do permeado. Além disso, houve uma diminuição do *fouling* na membrana, visto que há o muito pouca afinidade pela água quando a membrana está imersa nela.

2.4.8 – Estudo de Caso - Membrana de TiO₂ (PAN *et al.*, 2019)

Membranas de nanofios de TiO₂ com molhabilidade variável desde superhidrofilia até superhidrofobia vem sido fabricadas para separação de emulsões água-óleo. Ao modificar as características físicas das membranas, é possível ajustar suas propriedades de superhidrofilia ou superhidrofobia, fornecendo um grande alcance de condições operacionais comerciais e industriais.

As membranas hidrofílicas eliminam água de misturas de água e óleo e a eficiência de separação diminuiu com o aumento do ângulo de contato até que a membrana perca suas características de separação num ângulo de 90° (fluxo perpendicular). Membranas com ângulo de contato da água de 90 a 100° não conseguem separar misturas de óleo e água. Já quando o ângulo de contato é maior que 120°, a membrana passa a ser do tipo que remove o óleo da mistura, com uma eficiência de cerca de 99% e alto fluxo de permeado. Poros relativamente grandes (cerca de 15 µm) ajudam na alta eficiência de separação e fluxo de permeado (PAN *et al.*, 2019)

Para a fabricação da membrana, PAN *et al.* (2019) colocaram nanopartículas de TiO₂ para reagirem com NaOH em uma autoclave e então as nanopartículas se tornaram nanofios, dos quais compõem a membrana. A membrana tem as características desejáveis devido aos alongamentos vibracionais das ligações O-H. Os nanofios de TiO₂ foram incorporados numa membrana de aço inoxidável, visto que são muito pequenos para formar uma membrana por si só, utilizando a polivinilpirolidona como agente de ligação. Na Figura 11 (a) tem-se as nanopartículas originais de TiO₂ e (b) temos os nanofios de TiO₂ revestidos na membrana de aço inoxidável.

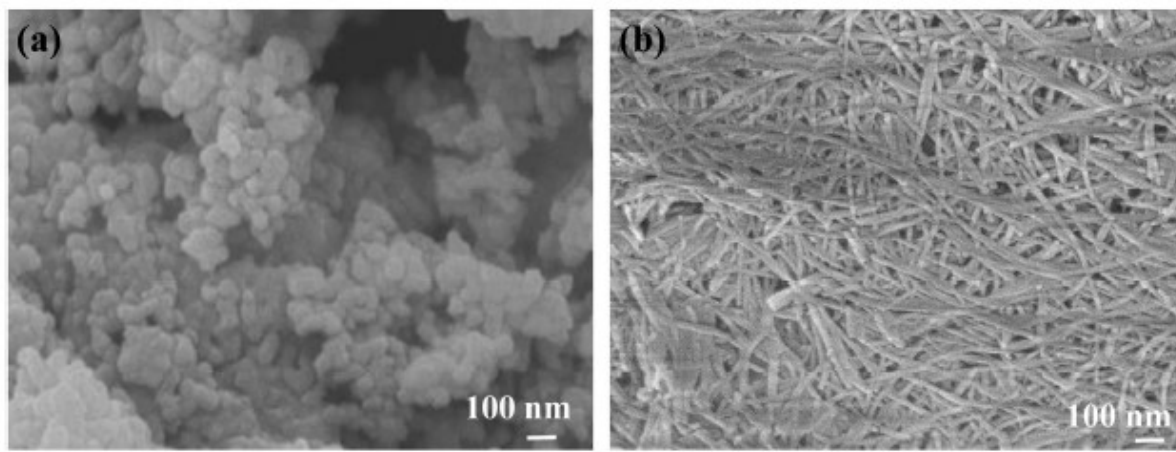


Figura 11. Imagens SEM (a) nanopartículas originais de TiO_2 e (b) nanofios de TiO_2 após o tratamento.

Fonte: Adaptado de PAN *et al.*, (2019).

Com o aumento da quantidade de nanofios de TiO_2 utilizados no revestimento, a superfície se torna mais áspera e microagregações de TiO_2 são observadas. O revestimento permite uma superfície superhidrofílica e a eficiência da separação de emulsões água-óleo aumenta bruscamente. A performance a longo prazo da membrana mostrou-se efetiva com altas propriedades *anti-fouling* para as membranas superhidrofílicas.

2.4.9 – Estudo de Caso - Membrana Fibrosa com Estrutura de Coral (ZHANG *et al.*, 2019)

Uma armação de membrana fibrosa que possui estrutura de coral foi desenvolvida para separação de emulsões água-óleo com alta eficiência. Ela possui superhidrofobia e superoleofilia, de modo que ela pode ser colocada em uma solução com emulsões para que ela absorva o óleo, deixando a água mais limpa e com o mínimo de emulsões possível.

No estudo de ZHANG *et al.* (2019), para a formação da membrana, um polímero de ácido poliâmico foi eletrofiado em um coletor de roda giratório, formando uma membrana de poliamida (PI). Subsequentemente, a membrana foi processada por imersão em uma solução de polidimetilsiloxano (PDMS), formando uma membrana PDMS-PI. Ao ser imersa em uma solução de nanopartículas de sílica, seguido de um banho termal, a membrana com estrutura de coral PDMS/SNPs-PI foi formada. A membrana obtida possui superhidrofobia e superoleofilia, com ângulo de contato da água de até $155,75^\circ$.

Um microscópio eletrônico de varredura (SEM) foi utilizado para escanear e observar a morfologia da superfície das membranas PI, PDMS-PI e PDMS/SNPs-PI (antes e

depois do tratamento com polidimetilsiloxano e sílica) e percebeu-se na Figura 12 (a) e (b) que o PDMS não teve muita influência nas fibras PI, ao ser tratado sozinho. A estrutura de coral foi observada após a imersão na solução com partículas de sílica (c), as quais se fixaram na membrana, mudando sua morfologia. Percebeu-se que os poros entre as fibras foram preenchidos pelas nanopartículas de sílica, porém a estrutura multiporosa da membrana ainda se preservou.

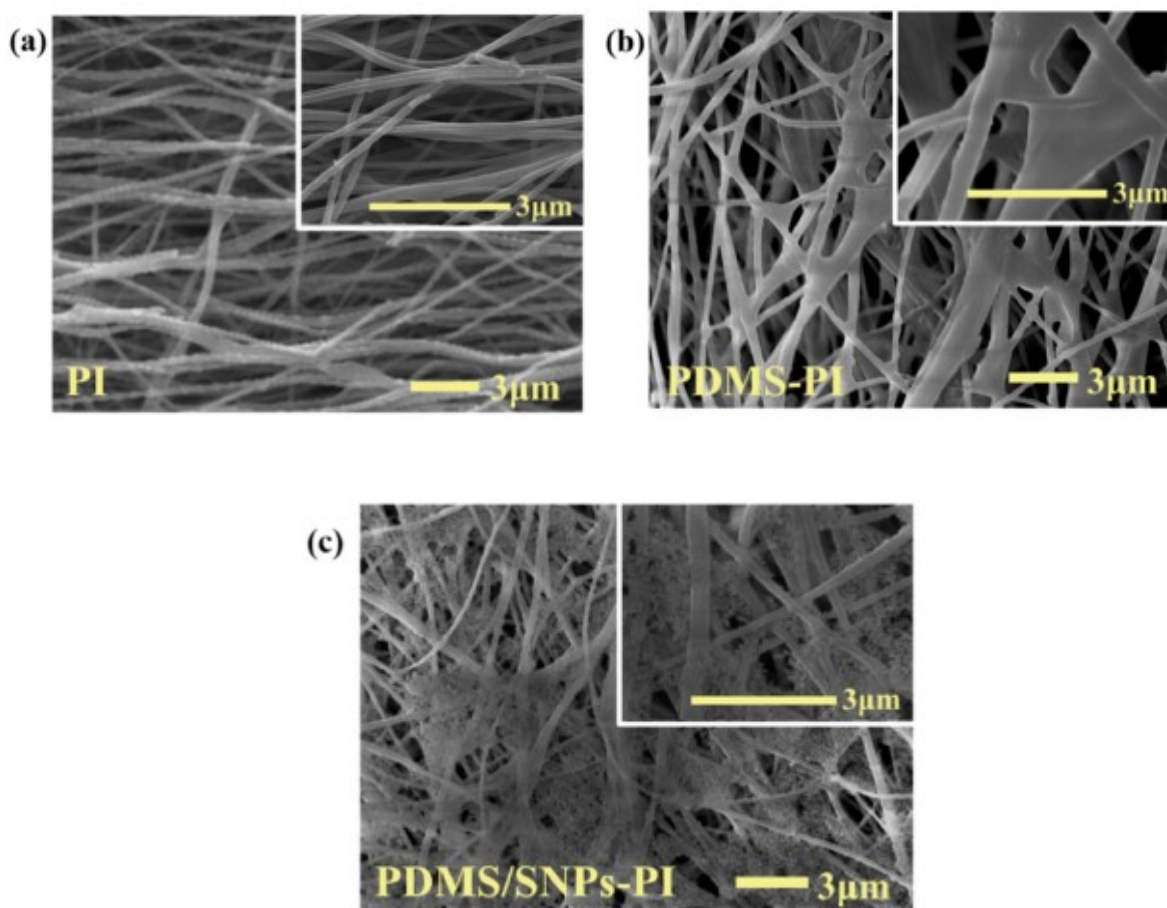


Figura 12. (a) membrana PI sem modificações, (b) membrana PDMS-PI, (c) membrana PDMS/SNPs-PI.

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, (2019).

A eficiência de separação neste tipo de membrana foi maior que 99,55% e o fluxo de permeado se manteve alto mesmo após 20 ciclos de separação. Estudos de molhabilidade da membrana sugerem que a membrana exibe alta estabilidade porque ela pode resistir a altas temperaturas (150°C), ambientes extremamente ácidos e básicos e em condições de solventes orgânicos e inorgânicos (ZHANG *et al.*, 2019).

Esta membrana possui grande potencial para uso em separações movidas por gravidade (fluxo paralelo à membrana) e seu uso pode ser estendido para tratamento de incidentes de vazamentos de óleo no mar, visto que ela pode ser colocada diretamente na solução, atraindo e absorvendo o óleo.

CAPÍTULO 3 – CONCLUSÕES

As membranas podem ser feitas de diversos materiais com propriedades diferentes, a separação por membranas se mostrou um processo viável na separação de emulsões água-óleo, visto que dependendo da concentração, do tamanho das partículas e da natureza das emulsões, pode-se projetar membranas com condições operacionais, custos e resistências variáveis, para que se possa ter um processo otimizado e eficiente.

Os avanços na fabricação de membranas que tem como finalidade a separação de emulsões água-óleo têm se mostrado grandes na última década, devido ao recorrente problema ambiental que enfrentamos.

Espera-se que nos próximos anos as pesquisas continuem a inovar tanto em fabricação de membranas de novos materiais que tenham propriedades de interesse para este tipo de separação, quando em novas maneiras de fazer esta separação, sejam elas no âmbito dos processos com membranas ou não.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

DONG, B.B., WANG, F.H., YANG, M.Y., YU, J.L., HAO, L.Y., XU, X., WANG, G., AGATHOPOULOS, S. Polymer-derived porous SiOC ceramic membranes for efficient oil-water separation and membrane distillation. **Journal of membrane science**, v. 579, p. 111-119, 2019.

GAO, N., XU, Z.K. Ceramic membranes with mussel-inspired and nanostructured coatings for water-in-oil emulsions separation. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 737-746, 201, 2019.

HAI, A., DURANNI, A.A., SELVARAJ, M., BANAT, F., HAIJA, M.A. Oil-water emulsion separation using intrinsically superoleophilic and superhydrophobic PVDF membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 388-395, 2019.

HU, M. X., NIU, H. M., CHEN, X. L., & ZHAN, H. B. Natural cellulose microfiltration membranes for oil/water nanoemulsions separation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 564, p. 142-151, 2019.

IORHEMEN, O.T., HAMZA, R.A., TAY, J.H. Membrane bioreactor (MBR) technology for wastewater treatment and reclamation: membrane fouling. **Membranes**, v. 6, p.33, 2016.

LI, H., ZHU, L., ZHANG, J., GUO, T., LI, X., XING, W., XUE, Q. High-efficiency separation performance of oil-water emulsions of polyacrylonitrile nanofibrous membrane decorated with metal-organic frameworks. **Applied Surface Science**, v. 476, p. 61-69, 2019.

LIANG, B., ZHANG, G., ZHONG, Z., SATO, T., HOZUMI, A., SU, Z. Substrate-independent polyzwitterionic coating for oil/water separation membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 126-135, 2019.

MCCABE, W. L., SMITH J. C., & HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, v. 5. New York: McGraw-hill, 1993.

MOTTA, A. R. P. D., BORGES, C. P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K. P., ARAUJO, P. M., & BRANCO, L. D. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 15-26, 2013

PAN, Z., CAO, S., LI, J., DU, Z., CHENG, F. Anti-fouling TiO₂ nanowires membrane for oil/water separation: Synergetic effects of wettability and pore size. **Journal of membrane science**, v. 572, p. 596-60, 2019.

PENTAIR X-FLOW – **Membrane separation**. Disponível em: <https://xflow.pentair.com/en/spectrum/membrane-technology-in-general/membrane-separation>. Acesso em: 11 nov. 2019.

TANUDJAJA, H. J., HEJASE, C. A., TARABARA, V. V., FANE A. G., CHEW, J. W.; Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective. **Water Research, a Journal of the International Water Association**, 2019.

YANG, S. Z., JIN, H-J., YU, S-P., CHEN, Y-C., HAO, J-Q., ZHAI, Z-Y.; Environmental hazards and contingency plans along the proposed China-Russia Oil Pipeline route, Northeastern China. **Cold Regions Science and Technology**, v. 64, p. 271-278, 2010.

ZHANG, M., MA, W., WU, S., TANG, G., CUI, J., ZHANG, Q., CHEN, F., XIONG, R., HUANG, C. Electrospun frogspawn structured membrane for gravity-driven oil-water separation. **Journal of colloid and interface science**, v. 547, p. 136-144, 2019.

ZHANG, X., WANG, C., LIU, X., WANG, J., ZHANG, C., WEN, Y. A durable and high-flux composite coating nylon membrane for oil-water separation. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 702-708, 2018.